

1

⑩アンテナ用磁心材料の製造方法

審 判 昭44-3517
⑪特 願 昭41-10043
⑫出 願 昭41(1966)2月21日
⑬発 明 者 三上五男
国分寺市東恋ヶ窪1の280株式
会社日立製作所中央研究所内
同 野崎涉
同所
⑭出 願 人 株式会社日立製作所
東京都千代田区丸の内1の5の1
⑮代 理 人 弁理士 薄田利幸

図面の簡単な説明

第1図は仮焼温度が磁気特性におよぼす影響を示した特性曲線図、第2図はNiOおよびCoOの添加量による磁気特性変化を示した特性曲線図、第3図は温度特性曲線図、第4図はアンテナ磁心として用いた場合の受信感度特性曲線図、第5図はNiOおよびZnOの添加量による自然共鳴周波数および低周波初導磁率の変化を示す特性曲線図、第6図～第18図はそれぞれ各実施例の磁気特性曲線図を示したものである。

発明の詳細な説明

この発明は鉄過剰($\text{Fe}_2\text{O}_3 > 50\text{mol}$)のNi-Zn-Co系アンテナ用磁心材料の製造方法に関するもので、さらに詳言すれば特に60～180MCの周波数領域において良好なる磁気特性を有するアンテナ用磁心材料の製造方法を提供するものである。

これまで上記この種の周波数領域において磁心として具体的に使用された例は少なく、一般に磁心材料はより低い周波数領域で使用されているためこの種の周波数領域で使用する磁心材料の研究は余り深くなされていない状況にある。したがって、いかなる組成のものが良好な磁気特性を有す

るのか必ずしも明確になつていない。しかしながら、この種の周波数領域における研究がぜんぜんなされていないわけではなく、大まかな点は知られている。

たとえば、Ni-Zn系フェライトすなわち $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ の組成と磁気的な性質はJ・L・Snook "New Developments in Ferromagnetic materials" New York Elsevier publishing Company (1949)により明らかにされており、同じくNi-ZnフェライトおよびMn-ZnフェライトについてはG・T・Rado, Reviews of Modern physics vol, 25 p81 (1953)に明らかなことであり、同じくNi-Znフェライトの導磁率 μ 、電率 ϵ 等に関してはP・A・Miles, et al. Reviews of Modern physics vol, 29 P 279 (1957)に明らかとなつている。また、Niフェライトに酸化コバルトを加えた場合の導磁率 μ の周波数変化もH・F・Remde, Journal of Applied Physics supplement to vol, 32 No, 3 P 384 S (1961)に明らかである。

しかしながら、これらの研究では本発明者らが開発した鉄過剰($\text{Fe}_2\text{O}_3 > 50\text{mol}\%$)の組成を有するNi-Zn-Co系フェライトの周波数60～300MCにおける導磁率特性を明らかに示したものはない。すなわち、導磁率の実数部分 μ' 、および虚数部分 μ'' (磁気損失となる)の周波数による変化、いわゆる磁気スペクトルを明らかにし、特に60～180MCにおいて使用可能な組成範囲を明らかにした研究は今までなされていなかった。しかしながら、この種のフェライトは組成的に周知のことで、より低い周波数領域(数MC)においては有用であることが知られているが、30～180MCの超高波においては未知のものであつた。たとえば、特公30-6789

3

によればNi-Zn-(Cu, Mr) フェライトにCoフェライトを添加することにより1MC位の所迄のQ特性が良好になることが知られている。また、CoOを添加した場合、Q特性を向上するには本焼成後の冷却方法も影響することが知られている。さらにまた、Coを含ませNi-Znフェライトについてであるが、仮焼温度が酸化に影響あるとして115℃以上で仮焼する例も特公昭40-15072により知られている。しかしながら、これら周知のものはいずれもその目的とする周波数領域が数MCと低く、本発明のごとく60~180MCにおいて使用することを目的としたものは見られない。

この発明は本発明者らが種々実験の結果、mol %でNiO29~37、ZnO5~13、CoO0.5~2.0、Fe₂O₃55~59の組成範囲のフェライトが特に60~180MCの周波数領域において顕著な特性を有することを見出した事実に基づいてなされたものである。

上記鉄過剰(Fe₂O₃>50)の組成を有するNi-Zn-Co系フェライトは、この種の超高周波数領域内で磁気損失が極めて低く、しかも十分大なる導磁率を有するため、アンテナ用磁心材料として用いればすぐれた特性のものが得られる。

この種の鉄過剰のフェライトを60~180MCの周波数領域で使用するには、一般に1000℃以上の温度で焼結する際に必然的に生ずる二価の鉄イオンを除去する必要がある。なぜならば、二価の鉄イオンが存在するとこのイオンがフェライト結晶格子中の八方位位置を好んで占有する結果、同じく八方位位置に存在する三価の鉄との間に容易に電子のやりとりがなされ、試料の電気抵抗が著しく低下し、その結果磁化の変化に伴う渦電流損失が過大となり、導磁率が低下するのみならず、磁気損失は極めて大きくなり実用に供することはできない。

三価の鉄は1000℃以上では不安定となり二価の鉄に変り易く、高温で焼成した場合、多量の二価の鉄ができる。この二価の鉄は1000℃以下では逆に不安定となり、三価の鉄に変化し得るのであるが、鉄過剰のNi-Zn-Coフェライトにおいては、従来から実施されている通常のフェライト焼成手段を用い、冷却過程においてたとえ冷却雰囲気十分に酸化性となした場合であつ

4

てもフェライトを十分に酸化させることは容易でない。

本発明者らは、この点フェライトの酸化が仮焼成時の焼成温度にも関係することを見出した。

いま、mol %で36NiO 6ZnO 1CoO 57Fe₂O₃の混合組成を有する試料をそれぞれ異なる仮焼温度で焼成し、かゝるフェライトの60~300MCにおける磁気特性を第1図に示す。仮焼温度はそれぞれ1が950℃、2が1100℃、3が1150℃、4が1250℃であり、仮焼時間は3時間、雰囲気は空气中であり、本焼成も1、2および3の本焼成温度を1150℃とする以外は同様の条件とした場合で、実線は導磁率の実数部分 μ_1 、破線は虚数分 μ_2 を表わす。上記第1図から明らかなごとく、950℃、1100℃のものは導磁率の実成分 μ_1 が低く磁気損失成分である虚数部分 μ_2 (この値が大きいほど磁気特性は悪い)は著しく大きい。これらに対し1150℃のものは導磁率 μ_1 が60MCで約22となり、また1250℃のものは導磁率 μ_1 は60MCで約23、 μ_2 は0.075となり、この周波数でのQ値は約300にもなる。さらに周波数約180MCで μ_1 は極大値をとり、この付近で μ_2 の急激な上昇がみられる。この導磁率 μ_1 の極大および損失分 μ_2 の急激な上昇は、外部電磁波の磁界成分と磁性体スピンの相互作用による磁気共鳴吸収、すなわち自然共鳴によるものであり、この周波数以下では磁性体として十分実用に供し得るものである。また、上記試料の電気抵抗変化を測定した結果、仮焼温度950℃および1100℃のものはそれぞれ10Ω-cmおよび60Ω-cmであるが、1250℃のものは10MΩ-cmと著しく高い抵抗値を示した。さらにまた、この試料を微粉末に粉碎し空气中500℃に保持して熱処理したところ、仮焼温度1250℃のものは何ら重量変化をきたさないが、950℃および1100℃のものは約0.3%の重量増加をみた。この値は鉄過剰フェライト中铁分の約半分が三価の鉄とならずまた二価の鉄として残存していることを示している。したがってこれら950℃および1100℃で仮焼した試料をさらに酸化する目的で再び空气中500℃で約30時間熱処理したが、電気抵抗にも、導磁率 μ_1 、 μ_2 の特性にも何ら改良の方向を示す変化はみられなかつ

5

た。これら試料の空孔率を測定してみると、仮焼温度950℃、1100℃のものは約5%であるのに対し1250℃のものは約14%の空孔率を有する。かかる空孔率の増加が焼結体中の酸素の流通を助け、二価の鉄の酸化を容易ならしめ、それにより電気抵抗の向上ならびに電磁波に対する諸特性を良好にしているものであることは明らかである。このように仮焼温度1250℃は極めて顕著な効果を有している。

上記のごとく仮焼温度の高低は焼結試料の酸化の度合の高低に対応し、これが磁気特性を左右する一要因となつている。

また、1150℃で試料を仮焼成した場合は導磁率 μ_1 が20以上となり、電気抵抗も8M Ω -cmとなり、この試料を粉碎して空気中で500℃に保持して熱処理しても重量変化はなかつた。このため、1150℃の焼成温度が、60~150MC域においてアンテナ用磁心材料としての特性が得られる、最低焼成温度になる。

次に、本発明Ni-Zn-Co系フェライトのCo添加量による磁気特性変化を第2図に示す。これは、mol%で(35-x)NiO 8ZnO xCoO 57Fe₂O₃の組成の材料をそれぞれ1250℃の仮焼温度、本焼成温度で焼成した場合の60~300MCにおける μ_1 , μ_2 の変化を示したものである。なお、以降に記載する試料の仮焼条件は、すべて、温度は1250℃、時間は3時間、雰囲気は空気であり、本焼成条件も上記仮焼条件と同じである。同図中、実線は導磁率の実数部分 μ_1 、破線は虚数部分 μ_2 であり、各曲線はそれぞれ下記のごとくxCoOを添加したものである。

●; x = 0

△; x = 0.5

×; x = 1.0

○; x = 1.5

□; x = 2.0

すなわち、これらの特性曲線はCoOを0.5mol%間隔で作られた材料によるが、これらの特性曲線から明らかなごとく、CoOの添加により、その特性は向上しており、周波数領域60~180MCにおいては特にx=1.0~1.5mol%の範囲が高い導磁率 μ_1 を保ち μ_2 値の減少に顕著な効果を有している。しかしながら0.5mol%

6

以下および2.0mol%以上の添加量においては、共にこの種の周波数領域内では余り効果が認められず、Q特性は悪化し、実用に供し得ない。従つてCoOの添加量は0.5~2.0mol%が効果的である。

かかるCoOの添加によるQ特性の改善は、従来においても高々20MC位までの低周波用磁心材料(本発明のものに比較しての意味)については知られているが、本発明のごとき鉄過剰(Fe₂O₃>50)のNi-Zn-Co系フェライトで特に周波数領域60~180MCのものについて顕著な効果を有するものは、本発明者らの研究により初めて見出されたものである。

Co添加による磁気特性の顕著なる改善は、Coイオンによつて生ずる磁気異方性エネルギーが、その原因となつていると思われる。すなわち、Niフェライトの場合に周知であるごとく、この場合も基盤となる鉄過剰のNi-ZnフェライトとCoイオンによる磁気異方性エネルギーが極めて大きいから、わずかのCo添加によりスピネル構造の立方晶系に対応する磁気異方性エネルギーは相殺され、この限りにおいては磁性体は一たんは磁氣的に柔らかな状態になるであろうが、Coイオンがスピネル結晶内においてキュリー温度以下で特定の〔111〕面に平行な方向に再配列する結果、Coイオンのわずかな不平衡が生じ一軸性の異方性エネルギーが発生する。一軸性の異方性エネルギーの存在によつて磁気損失は低下するものと考えられる。従つて、立方晶形の磁気異方性エネルギーの相殺と一軸性の磁気異方性エネルギーの発生か、高い導磁率を保ち、損失を低下させる原因となつているのであろう。

一軸性の磁気異方性エネルギーの発生にはCoイオンのスピネル結晶内での移動が必要である。陽イオンの占めるべき位置がすべて陽イオンによつて占められている場合は、その移動は阻害されるであろうし、陽イオン位置に空孔(Vacancy)が存在する場合には、この空孔を通して陽イオンが容易に移動する結果、Coイオンの再配列は短時間内に行なわれるであろう。したがつて超高周波領域での磁気特性はこの空孔が密接に関係してくるものと期待される。かかる空孔は、鉄過剰のフェライトにおいて、二価の鉄が存在する場合と、鉄がすべて三価になつて存在する場合とを比較し

7

てみると全部が三価となつた場合の方が多く存在する。たとえば、 $36\text{NiO} \cdot 6\text{ZnO} \cdot 1\text{CoO} \cdot 57\text{Fe}_2\text{O}_3$ の組成において空孔が全く存在しないとすれば、スピネル構造となるためには鉄イオンのうち8.2%は二価の鉄になつていなければならない、逆に鉄の全部が三価になつた場合には、陽イオンの占めるべき結晶格子中8.2%は空孔となるはずである($36\text{NiO} \cdot 6\text{ZnO} \cdot 1\text{CoO} \cdot 57\text{Fe}_2\text{O}_3$ は、Ni, ZnおよびCoをMとすると、 $57(\text{MOFe}_2\text{O}_3) - 14\text{MO}$ とみることができ、 M^{++} の空孔は14個となるがこれは全陽イオン数171に対して8.2%となる)。周知の実験的事実によれば、イオンの移動に要する緩和時間は空孔の数に反比例するようである。したがつて、鉄過剰のフェライトでは、酸化が十分かつ適切に行なわれた場合、Coイオンの再配列に要する時間は十分に短いものと考えられる。前記第1図の1および2に示すとき酸化が十分に行なわれていない試料での磁気特性悪化は渦電流損失に加うるに、Coイオンの再配列不十分による特性悪化が加算されていると思われる。

酸化鉄を50mol%以上含むフェライトにおいて、鉄が二価となり得る状態では十分にスピネル相に固溶するが、酸化性の雰囲気中においては三価の鉄となり、温度の関数であるスピネル相と酸化鉄の固溶範囲を越えた場合には、過剰の Fe^{3+} は Fe_2O_3 として析出する。この析出は高導磁率材料に対しては悪影響を及ぼし、導磁率を低下せしめる原因として避けねばならないものとされている。特にMn-Zn系フェライトでこの影響は大であり、そのため冷却時に還元性の雰囲気とするとか、高温より急冷するとかの手段をとることにより析出を防止している。

導磁率を与える磁化の変化には周知のごとく二種の原因があり、一つは磁壁の移動であり、他の一つは磁区の回転である。超高周波領域における損失の主な原因である自然共鳴現象は磁気異方性エネルギーを通じ、磁区の回転または磁壁の移動と密接な関係がある。また自然共鳴周波数以下の低周波域においても、磁区の回転とか磁壁の移動が僅かに関係して一定値の導磁率を示すことも知られている。したがつて超高周波で良好なるQ特性を保持するには、磁化の変化に対する磁壁の移動の寄与をできる限り除去しなければならない。

8

磁壁の移動を除去し、磁区の回転による磁化の変化をそこなわない手段として、まず試料を微小な粉末の集りとするのが重要な手段であり、さらに試料の内部に微小な非磁性体の析出物を均一分散せしめることが良好な手段となる。磁壁がこの非磁性体の析出物に固着することによりエネルギー的に安定になり、また磁壁の移動が阻害されることも明らかである。磁壁の移動防止を行なう場合、非磁性体の析出物の直径と磁壁の幅とが、ほぼ等しいとき最も効果があり、その作用は最も強烈となる。したがつて磁壁の移動をできる限り防止すれば、それにより、超高周波における特性の改善が期待されるから、磁区回転による自然共鳴周波数の直下位まで使用することを目的とする場合には非磁性体である $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の適切な析出はむしろ望ましいものである。

かゝる観点に立脚し、

$35\text{NiO} \cdot 9\text{ZnO} \cdot 1\text{CoO} \cdot 55\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、

$33\text{NiO} \cdot 9\text{ZnO} \cdot 1\text{CoO} \cdot 57\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、

$31\text{NiO} \cdot 9\text{ZnO} \cdot 1\text{CoO} \cdot 59\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、

の三種類の組成の試料につき、仮焼温度および本焼成温度をそれぞれ1250℃として焼成し、冷却工程において一方は除冷、他方は急冷した後それぞれ約600℃の空气中で酸化した後除冷した試料につき60~300MCにおける μ_1 および μ_2 を測定し、両者の違いを比較検討した。その結果、 μ_1 の極大となる周波数や μ_2 の増大の様子等に対し何ら顕著な相異は認められないが、自然共鳴より低周波におけるQ値は除冷をした方が全般的にわずかながら上昇しており、導磁率も急冷した場合よりも除冷した方が、わずかながら高いことが認められた。急冷よりも除冷の方が、この種の周波数領域においては特性が良好なことが明らかとなつたが、X線回析の結果では除冷をした試料においても $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に相当する回析線は現れない。このことは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の存在を否定するものではなく、X線回析による測定は、粒子の直径が数千Å以下では回析線がぼやけ検出不可能である事実より明らかなごとく、むしろ析出されている $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は望ましい粒径を保持していることを示していると云える。このように析出した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粒径が十分に微細であるためには、焼結された結晶粒径が十分に小さなものであることが必要である。1250℃にて仮焼

9

後16時間のボールミルにて粉碎した好ましい粉末の粒度分布を測定した結果、粒子の大きさは0.1~1.5 μ の間に分布している。

エレクトロニクスの部品として磁性材料を使用する場合、重要な因子として、磁気特性の温度変化が極めて小さいことである。磁心材料として初導磁率を応用する場合、温度変化の許容値は著しく小さなものであり、それを満すことは一般の磁性体では、はなはだ困難である。その点本発明者らの開発したアンテナ用磁心材料は、この種の周波数に対する導磁率の値が、広い温度範囲にわたり一定値を保持するものであるため極めてすぐれたものである。かゝる本発明アンテナ用磁心材料の温度特性の一例を第3図に示す。これは、 $34\text{NiO} \cdot 8\text{ZnO} \cdot 1\text{CoO} \cdot 57\text{Fe}_2\text{O}_3$ の組成からなるもので、各曲線は温度範囲-10~+60℃において、それぞれ△; 60 MC、・; 80 MC、○; 100 MCの周波数で測定したものである。これから明らかなように、本発明アンテナ用磁心材料の導磁率の変化率は、広い温度範囲にわたり極めて小さな変化率を示し、すぐれた特性を有している。本発明者らは温度特性につきさらに詳細に検討したところ、これはCoOの添加量によりかなり左右されることが明らかとなり、その結果特に1 mol %近傍の添加量において、顕著な効果を認めたものである。さらに本発明の組成範囲およびその周辺組成の材料における導磁率の温度変化を測定した結果、次のようなことが明らかとなった。すなわち、導磁率の温度変化は初導磁率の大小により左右されるがCoOの量を1 mol %附近で適当に調整すると温度変化を極小にする事が出来る。また、温度変化は周波数依存性を示し、周波数が自然共鳴周波数に近づく導磁率が増大しはじめるところから、温度依存性は著しく大きくなることなどが明らかとなった。

その発明による磁性材料を用い、一例としてFM受信機用小型アンテナ磁心を製作し、ロッドアンテナを基準として受信感度を測定したところ第4図のごとき結果を得た。同図中、各曲線はNiO、ZnOの組成をそれぞれ下記の第1表のごとく変化させていった場合の特性を示したものである。

10

第 1 表

曲線 番号	組 成 mol %			
	NiO	ZnO	CoO	Fe ₂ O ₃
1	36	6	1	57
2	35	7	1	57
3	34	8	1	57
4	33	9	1	57
5	32	10	1	57
6	31	11	1	57

この測定結果より次のごときことがらが明らかとなった。すなわち、 μ Q積は著しく大きい、 μ の小さな材料は受信感度が悪く、一方 μ Q積は大きくないが μ の大きな材料は良好な受信感度を有する。すなわち、磁性材料をアンテナとして使用する場合、その価値判断は従来一般に μ Q積で評価されてきたが、我々の研究によればむしろ μ の依存性が大きいことなどから μ^n Q積(ただし、 $n=3\sim6$)であることが明らかとなった。したがって本発明の磁性材料を各周波数において測定した μ およびQを用いて μ^n Q($n=3\sim6$)を計算したところ、この値の大小がアンテナ受信感度と一致することを確認した。

一般に開磁路磁心として使用する場合、導磁率の大きいことが、Qの大きいことよりも、より大きな効果を与えるが、導磁率が大きくなると自然共鳴周波数が低下し、Q特性の悪化が著しくなり、導磁率を高くすることには限度がある。

本発明のアンテナ用磁心材料は自然共鳴周波数の直下まで十分に高いQ特性を保持することが特徴であり、実用に供しては、はなはだ有益である。自然共鳴周波数より上部の周波数領域ではQ特性悪く、したがって電磁波の減衰が著しくなり実用に供することは困難である。従来この現象は全く不利なこととされていたが、アンテナ等の電磁波の受信に対しては有益な作用をもたらす点もある。たとえばFM帯用アンテナにおいて、所定の周波数領域以上の電磁波の侵入は信号増幅回路において悪作用を及ぼし、正常な電磁波の受信を阻害するものである。しかしながら本発明の磁心材料においては所望の周波数領域外の高い周波数の信号

11

(防害電磁波)は、アンテナ内部において減衰してしまうため、防害電磁波の混入を防止する作用をするものである。

本発明アンテナ用磁心材料の組成において、 CoO と Fe_2O_3 の量を一定にし、 NiO と ZnO の添加量を変えた場合、すなわち、 $\text{mol}\%$ にて $x\text{NiO}(42-x)\text{ZnO}1\text{CoO}57\text{Fe}_2\text{O}_3$ の組成において $x\text{NiO}$ を29~36まで順次添加していったとき、これらの添加量 X と自然共鳴周波数 $f_{\text{res}}(\mu_1$ の極大となる周波数)との関係、および同じく上記添加量 X と一定周波数60MCでの μ_1 の値 μ_0 との関係、すなわち、自然共鳴周波数と低周波初導磁率の組成による変化を第5図に示す。これから明らかなごとく自然共鳴周波数 f_{res} と低周波初導磁率は対称性を示し、 f_{res} は NiO の増加につれ高周波側に移行している。

以上述べてきたように、本発明者らの実験結果の示すところによれば $\text{Ni}-\text{Zn}-\text{Co}$ フェライトの基本材質として

NiO	29~37	$\text{mol}\%$
ZnO	5~13	$\text{mol}\%$
CoO	0.5~2.0	$\text{mol}\%$
Fe_2O_3	55~59	$\text{mol}\%$

なる組成範囲のものが特に周波数領域60~180MCにおいて特異な効果を有するものである。 NiO が29 $\text{mol}\%$ より低くなると効果のある使用周波数の上限値が60MC以下になり、37 $\text{mol}\%$ より高いと μ_1 が低下するためアンテナ受信感度を示す $\mu^{\text{N}}\text{Q}$ が著しく低くなる。 ZnO が5 $\text{mol}\%$ より低くなると μ_1 が低下し $\alpha^{\text{N}}\text{Q}$ の低下が著るしく、13 $\text{mol}\%$ より高いと使用周波数の上限値が60MC以下になる。 CoO が0.5 $\text{mol}\%$ より低い場合および2.0 $\text{mol}\%$ より高い場合はいずれも Q 特性が悪化する。また Fe_2O_3 が55 $\text{mol}\%$ より低い場合には試料の酸化が十分に行なわれず Q 特性が悪化し59 $\text{mol}\%$ より高い場合には酸化した後しばしば $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の過度の析出等の試料の分解が生じ μ_1 が低下するとともに Q 特性も悪化する。以下実施例について説明する。

実施例 1

$\text{mol}\%$ (以下の実施例についても全く同じ)で36 NiO 6 ZnO 1 CoO 57 Fe_2O_3 の組成にな

12

るように NiO 、 ZnO 、 Co_2O_3 および $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を秤量し、混合後16時間ボールミルにて粉碎し、空气中で3時間1250℃にて仮焼後再び16時間ボールミルにて粉碎しプレス成形後空气中にて1250℃で3時間焼結し、同じく空气中にて約15時間ついやし200℃以下に降下させた。この材料の60~300MCにおける μ_1 、 μ_2 の変化は第1図の3に示すごとくであり、良好な磁気特性を示す。なお、76~92MCの範囲で、小型アンテナの磁心として使用した場合の受信感度は先に示した第4図の1のごとく、十分に実用性のあるものであるが、受信感度は少し劣る。以下の実施例は、フェライトの組成がそれぞれ異なるのみで、材料の製造方法および磁気特性測定方法に関しては実施例1と共通であるため省略する。

実施例 2

組成は35 Ni 7 ZnO 1 CoO 57 Fe_2O_3 、60~300MCにおける μ_1 、 μ_2 の特性は第6図に示すごとくであり、良好な磁気特性を示している。

また、周波数76~92MCの範囲で上記材料を小型アンテナの磁心として使用した場合の受信感度は第4図の2のごとくであり、十分に実用性のあるものであるが、受信感度は少し劣る。

実施例 3

組成は34 NiO 8 ZnO 1 CoO 57 Fe_2O_3 、60~300MCにおける μ_1 、 μ_2 の特性は第7図に示すごとくであり、良好な磁気特性を示す。また、76~92MCの範囲で小型アンテナの磁心として使用した場合の受信感度も第4図の3に示すごとく良好である。

実施例 4

組成は33 NiO 9 ZnO 1 CoO 57 Fe_2O_3 、60~300MCにおける μ_1 、 μ_2 の特性は第8図に示すごとくであり、良好な特性を示す。また、76~92MCの範囲で、小型アンテナ磁心として使用した場合の受信感度は第4図の4に示すごとく極めて良好である。

実施例 5

組成は32 NiO 10 ZnO 1 CoO 57 Fe_2O_3 、60~300MCにおける μ_1 、 μ_2 の特性は第9図に示すごとくであり、良好な特性を有する。また、76~92MCの範囲で、小型アンテナ磁心として使用した場合の受信感度は、第4図の5に示すごとく良好である。

実施例 6

組成は $31\text{NiO} \cdot 11\text{ZnO} \cdot 1\text{CoO} \cdot 57\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、
60～300 MCにおける μ_1 、 μ_2 の特性は第10
図に示すごとくであり、良好な特性を有する。ま
た、76～92 MCの範囲で、小型アンテナ磁心
として使用した場合の受信感度は、第4図の6に
示すごとく良好である。

実施例 7

組成は $30\text{NiO} \cdot 12\text{ZnO} \cdot 1\text{CoO} \cdot 57\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、
60～300 MCにおける μ_1 、 μ_2 の特性は第
11図に示すごとくであり、良好な特性を有する。

実施例 8

組成は $29\text{NiO} \cdot 13\text{ZnO} \cdot 1\text{CoO} \cdot 57\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、
60～300 MCにおける μ_1 、 μ_2 の特性は第
12図に示すごとくであり、良好な特性を有する。

実施例 9

組成は $31\text{NiO} \cdot 9\text{ZnO} \cdot 1\text{CoO} \cdot 59\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、60
～300 MCにおける μ_1 、 μ_2 の特性は第13
図に示すごとくであり、良好な特性を有する。

実施例 10

組成は $35\text{NiO} \cdot 9\text{ZnO} \cdot 1\text{CoO} \cdot 55\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、60
～300 MCにおける μ_1 、 μ_2 の特性は第14
図に示すごとくであり、良好な特性を有する。

実施例 11

$(35-x)\text{NiO} \cdot 8\text{ZnO} \cdot x\text{CoO} \cdot 57\text{Fe}_2\text{O}_3$ なる
一般式において x が 0.5, 1.0, 1.5 および 2.0
の場合の組成であり、60～300 MCにおける
 μ_1 、 μ_2 の特性は第2図に示すごとくであり、
良好な特性を有するが特に CoO 量が 1.0 mol %
および 1.5 mol % ですぐれている。

なお、第2図において Δ 、 \times 、 \circ および \square はそ
れぞれ x が 0.5, 1.0, 1.5 および 2.0 の場合を
示す。また、 \cdot は参考のため CoO を含まない組成
について示したものである。

以下参考例1～4は参考までに本発明フエライ
トの組成範囲外のものを示す。

参考例 1

組成は $30\text{NiO} \cdot 8\text{ZnO} \cdot 1\text{CoO} \cdot 61\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、こ
の材料の60～300 MCにおける磁気特性 μ_1 、
 μ_2 は第15図に示すごとくである。これは一般
の実用には供し得る材料であるが、同じ導磁率を
有する本発明材料と比較すると、磁気損失分 μ_2
は約3倍多く、 Q は $\frac{1}{3}$ に低下しており磁気特性
は劣る。

参考例 2

組成は $38\text{NiO} \cdot 4\text{ZnO} \cdot 1\text{CoO} \cdot 57\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、
60～300 MCにおける μ_1 、 μ_2 は第16図に
示すごとくである。一般の実用には供し得る材料
5 であるが、本発明の材料と比較すると、導磁率が
著しく低い。

参考例 3

組成は $33\text{NiO} \cdot 13\text{ZnO} \cdot 1\text{CoO} \cdot 53\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、
60～300 MCにおける μ_1 、 μ_2 は第17図に
示すごとく悪化しており、また、 Q 特性も悪く実
用10 に供し得ない。

参考例 4

組成は $27\text{NiO} \cdot 15\text{ZnO} \cdot 1\text{CoO} \cdot 57\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、
60～300 MCにおける μ_1 、 μ_2 は第18図に
示すごとく悪化しており、 Q 特性もはなはだ悪く
実用10 に供し得ない。

この発明のアンテナ用磁性材料は、組成的には
周知のものに属するが、以上の説明から明らかな
ごとく、種々実験の結果、本発明者らは特に60
20 ～180 MCにおいて顕著な磁気特性を示す組成
範囲を見出したものであり、従来この種の周波数
領域において実用に供し得る材料はなかつたが、
これにより実用化が可能となり、画期的なもので
ある。

すなわち、本発明のアンテナ用磁心材料は上記
この種の周波数領域において、導磁率 μ が高く、
 Q 値も自然共鳴周波数の直下に至るまで十分に大
きな値を得ることができ、それ故、使用し得る周
波数領域が拡大した。また、温度特性が極めて良
30 好である。すなわち、初導磁率 μ の温度変化が著
しく小さい。さらにまた、従来、磁気特性を悪化
させるとして避けるべきものとしていた非磁性析
出物は、この種の周波数領域では、むしろ有効な
作用をするものであることを見出し、材料の特性
35 を向上させた。このような特性を有する本発明の
磁性材料を、たとえば小型アンテナ磁心として使
用すれば、良好な受信感度が得られすぐれた効果
が期待できる。

なお、本発明のアンテナ用磁心材料を製造する
にあたり、仮焼温度は焼結温度に等しいか、ある
いはより高い温度、すなわち少なくとも1150
℃以上で行ない、一方、焼結後の冷却はたとえば
80℃/時間以内の速度で、十分時間をかけて除
冷することが望ましい。かかる除冷を行なえば、

15

焼結体は十分に酸化され微小な非磁性酸化物を析出させ好ましい結果となる。また、仮焼後の粒度分布も0.1~2.0 μ の範囲になるように製造することが望ましい。

なお、焼結温度が仮焼温度よりも高くなるほど空孔率が低下する。前述のように空孔率が低くなることは好ましくないので、焼結温度は仮焼温度と同じにするか、あるいは仮焼温度より低くすることが望ましい。しかし、焼結温度が1150℃より低くなると焼結性が低下して、脆い焼結体になり易く、実用に適さない。

さらにまた、製造に供する材料は、必ずしも酸化物に限らず、焼成することにより酸化物となり得るたとえば炭酸塩のごときものであつてもよい。

16

㊤特許請求の範囲

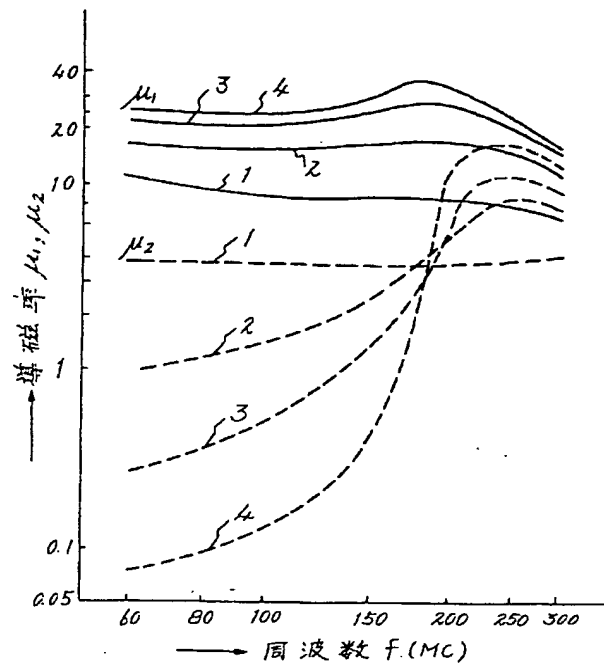
1 mol%にてNiO 29~37、ZnO 5~13、CoO 0.5~2.0およびFe₂O₃ 55~59の割合になるよう酸化物あるいは酸化物の代りに焼成することにより酸化物となり得る上記金属の化合物を混合し、かかる組成物を少なくとも1150℃以上の温度で仮焼成したのち、1150℃以上で且つ仮焼成温度以下の温度で空气中で本焼成することを特徴とする60~180 MCで用いるアンテナ用磁心材料の製造方法。

㊤引用文献

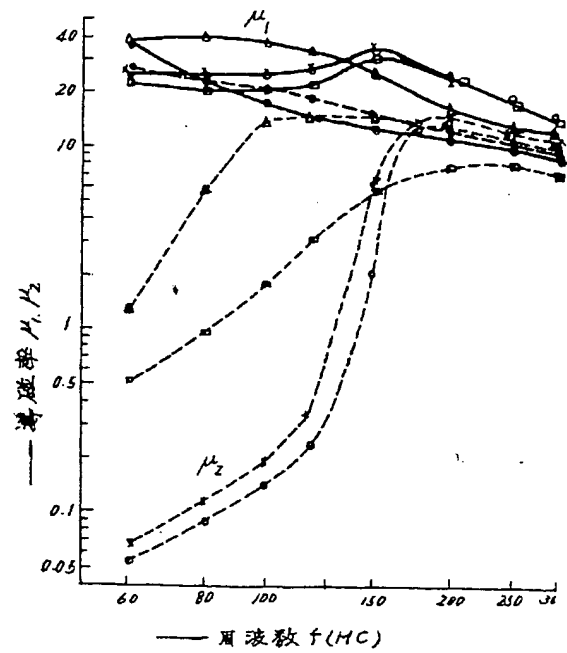
特 公 昭39-6276

15

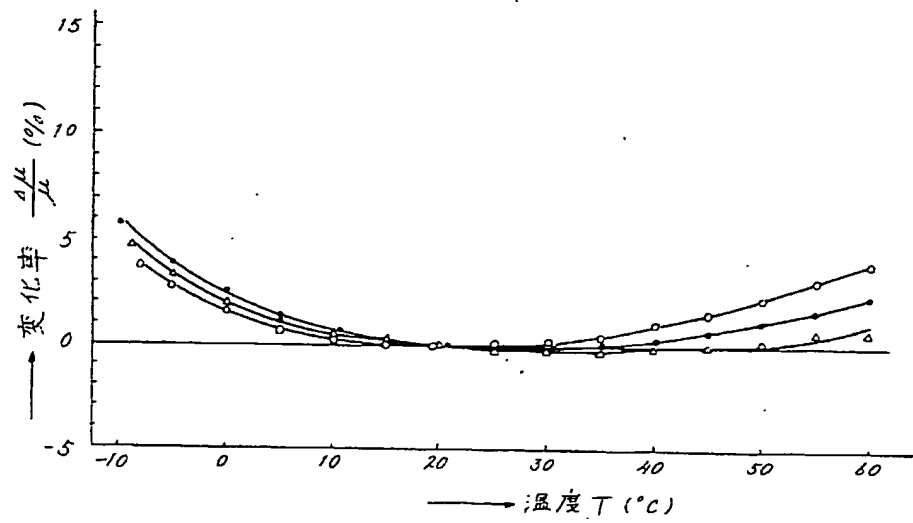
第 1 圖



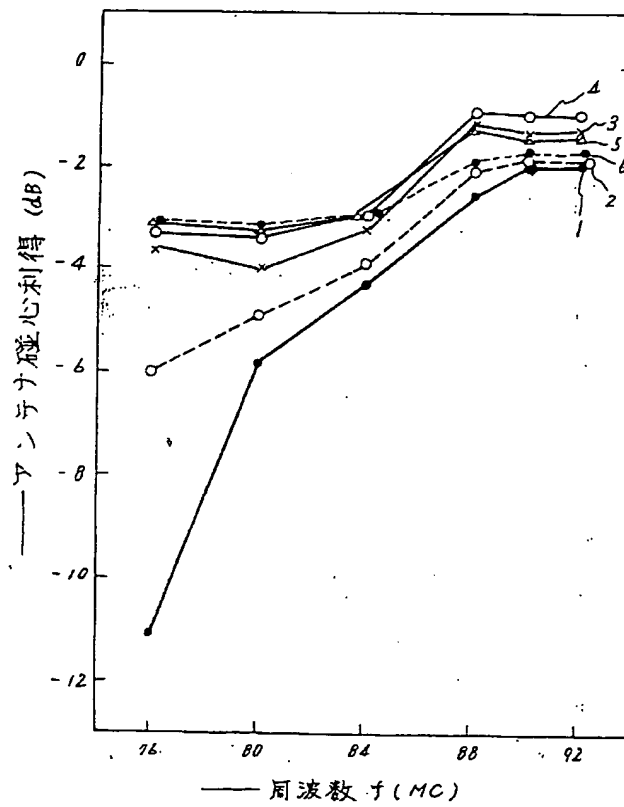
第 2 圖



第 3 図



第 4 図



第 5 圖

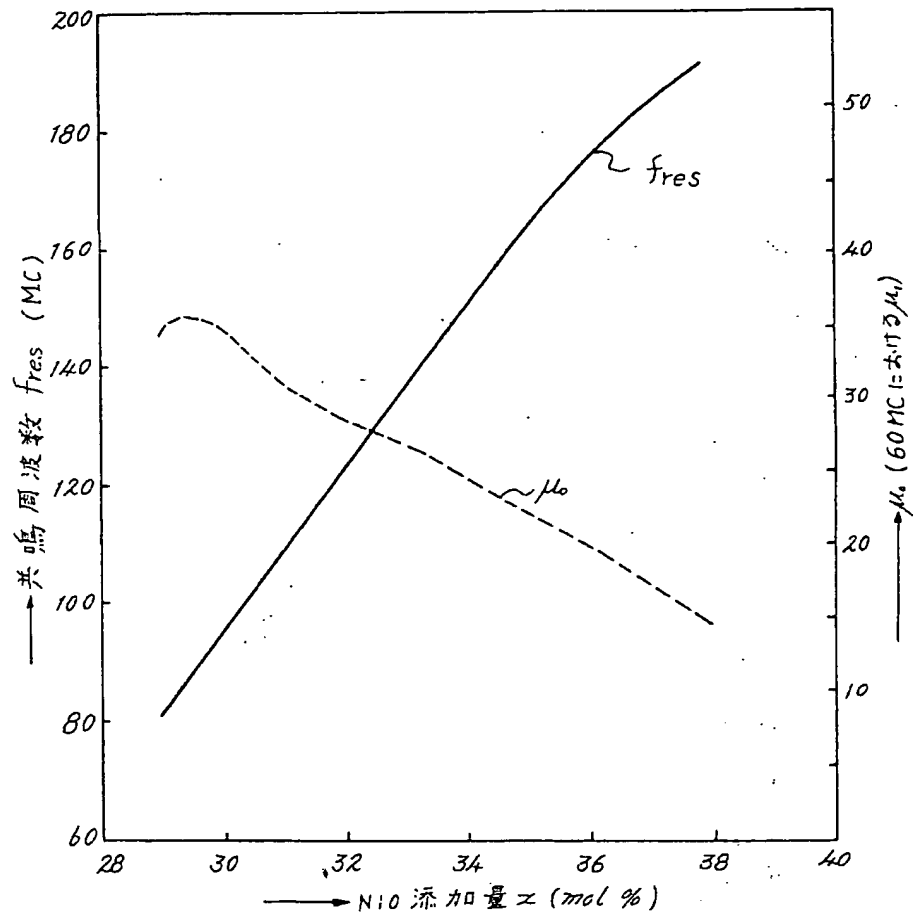


图 6

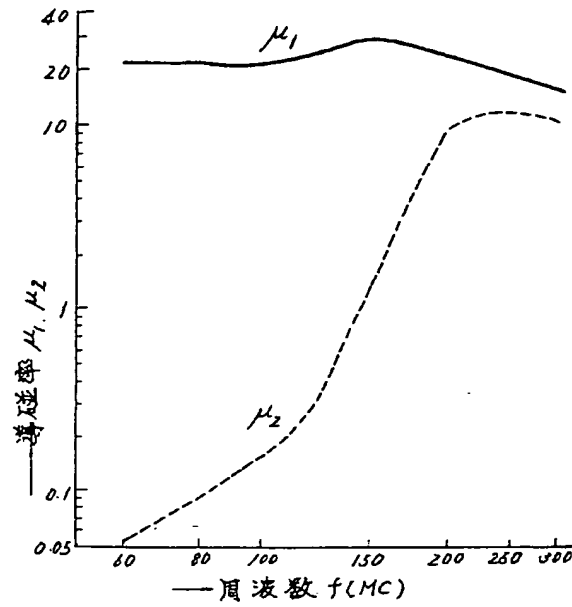


图 7

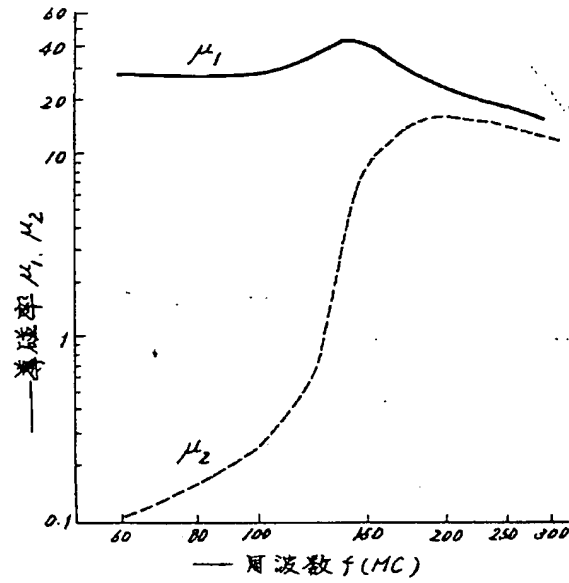


図 8

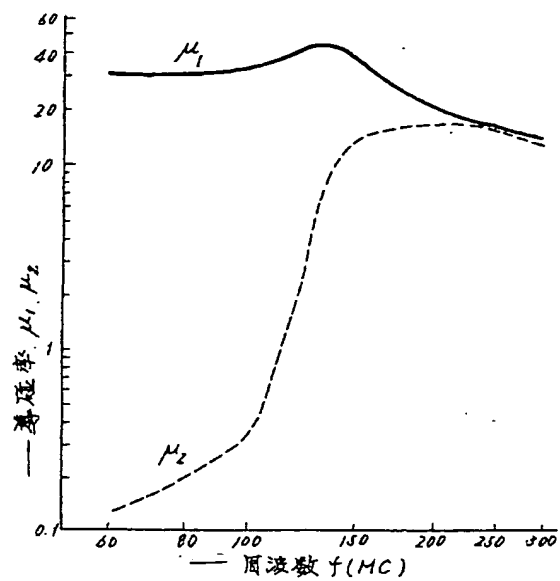


図 9

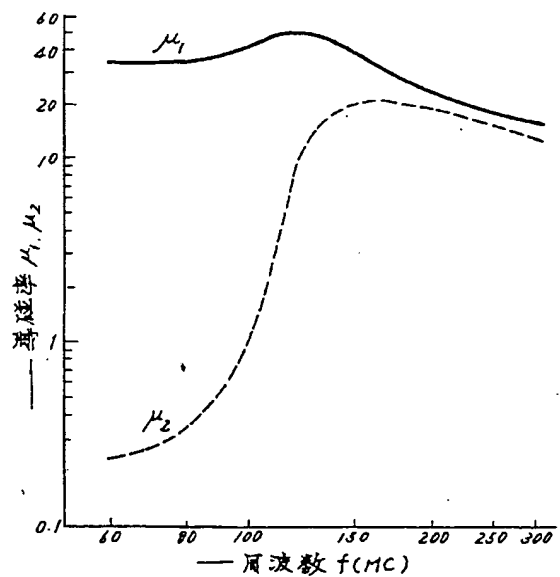


图 10

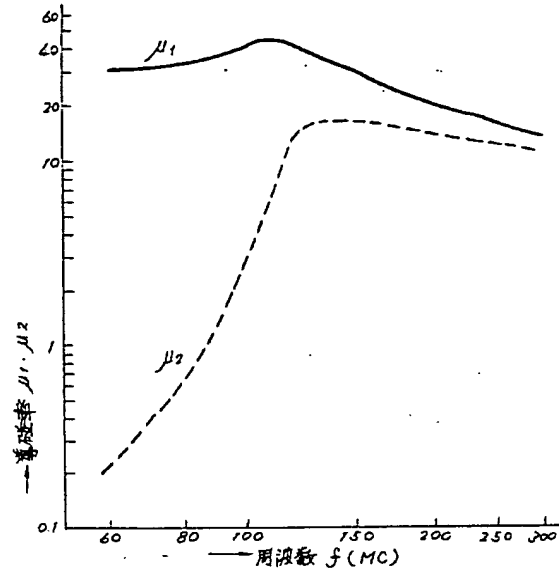
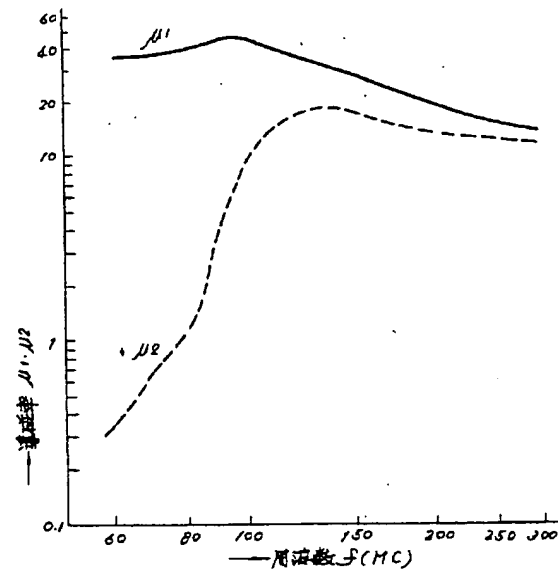
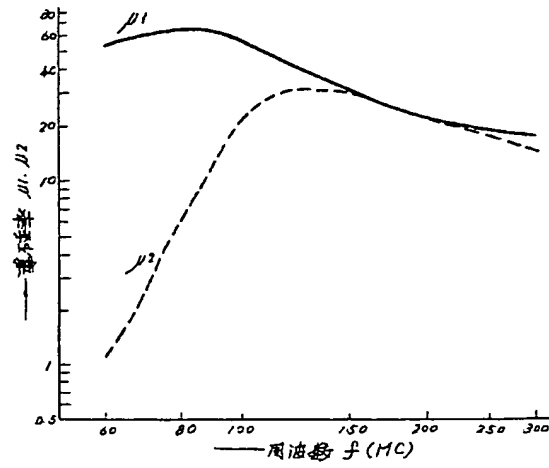


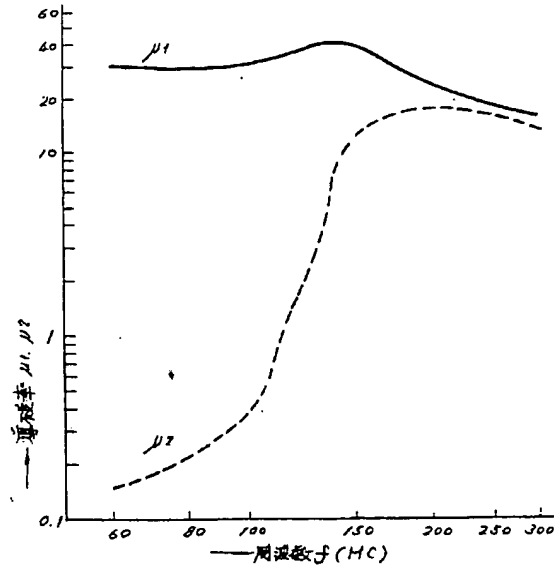
图 11



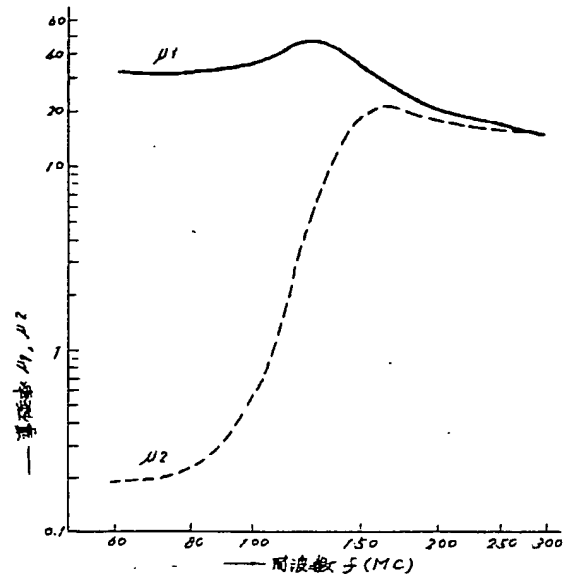
才 12 图



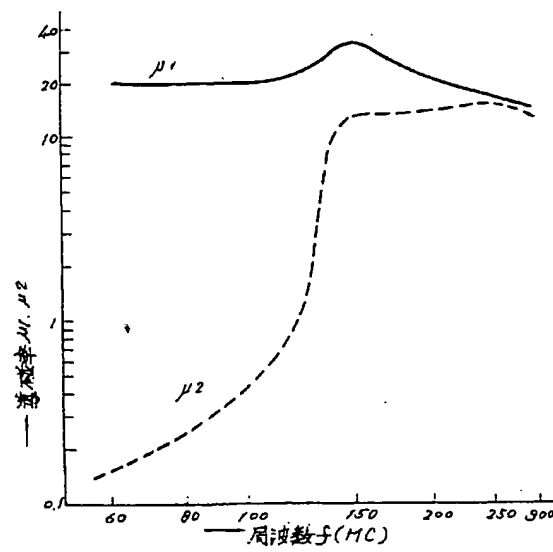
才 13 图



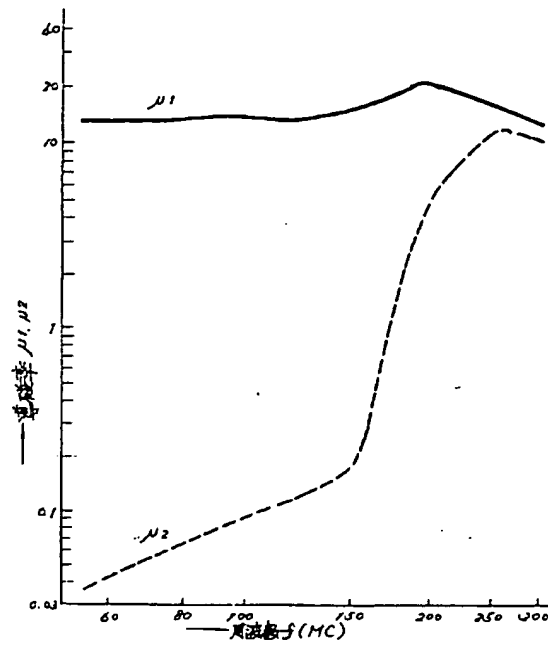
* 14 図



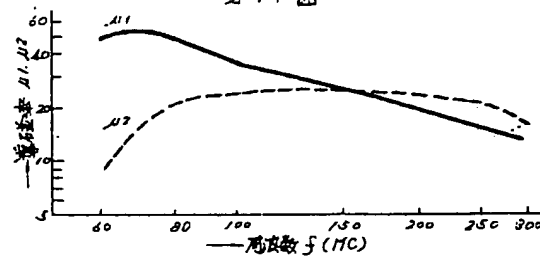
* 15 図



* 16 图



* 17 图



* 18 图

